

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/083152 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 16/18, H01L 21/285

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003155

(22) 国際出願日: 2005年2月25日 (25.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-056628 2004年3月1日 (01.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小島 康彦 (KOHJIIMA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 吉井 直樹 (YOSHII, Naoki) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP).

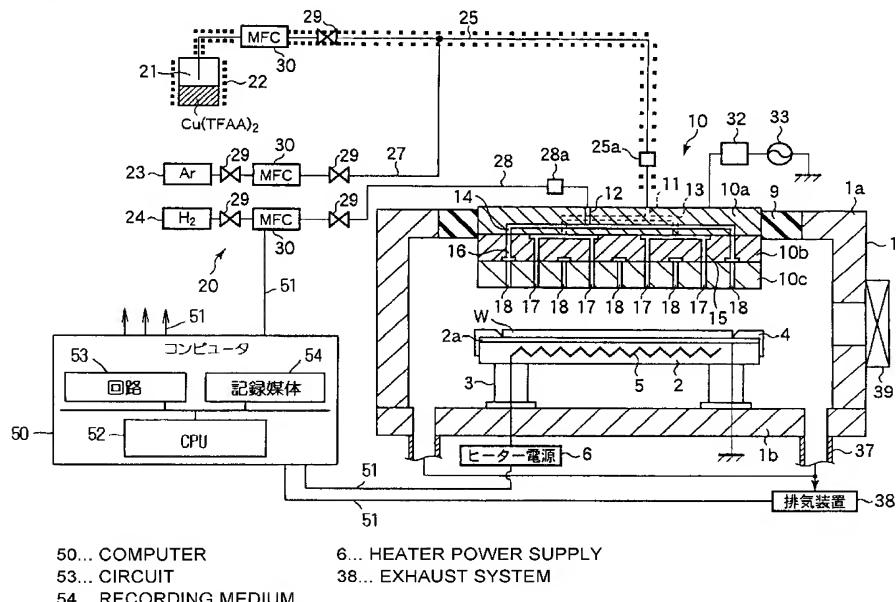
(74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD FOR FORMING COPPER FILM

(54) 発明の名称: 銅膜の成膜方法





LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

## 明 細 書

## 銅膜の成膜方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、銅(Cu)膜の成膜方法に関し、特に、半導体基板上への銅膜の成膜方法に関する。

## 背景技術

[0002] 半導体装置の高速化および配線パターンの微細化に呼応して、アルミニウムよりも導電性が高くエレクトロマイグレーション耐性も良好なCuが配線材料として注目されている。

[0003] Cu膜の成膜方法として、Cuを含む原料ガスの熱分解反応或いはCuを含む原料ガスの還元性ガスを用いた還元反応を利用して基板上にCu膜を成膜するCVD(化学気相成長)プロセスが知られている。このようなCVDプロセスにより成膜されたCu膜は、優れたカバレッジ特性を示し、さらに、細長く深いパターンに対する優れた埋め込み特性を示すため、微細な配線パターンの形成に好適に用いることができる。

[0004] 良好的な膜質のCu薄膜を形成することができるCVDプロセスの一つとして、ALD(Atomic Layer Deposition)プロセスが知られている。ALDプロセスは、下地に原料ガスを分子(原子)層レベルの厚さで吸着させる工程と、吸着した原料ガスを還元性ガスと反応させてCu薄膜を形成する工程と、を反復することで目的の厚さのCu薄膜を得るものである(たとえばJP2004-6856Aを参照)。

[0005] Cu膜のCVDによる成膜において、原料として $\beta$ -ジケトン錯体またはその誘導体を用いることが知られている(たとえばJP2003-138378Aを参照)。しかし、この $\beta$ -ジケトン錯体を原料としてALDにより成膜を行うと、気化された $\beta$ -ジケトン錯体は、下地に対する濡れ性が低いため、それを下地に吸着させる際に凝集が起こる。また、成膜初期のCuの核密度が低いため、表面の粗いCu膜が形成されてしまい、Cuの極薄膜の形成が困難である。

[0006] また、還元性ガスによる還元反応は比較的長時間をするため、成膜プロセス全体のスループットを向上させるためには、還元工程の時間を短縮することが望ましい。し

かし、還元工程の時間を短縮すると、下地とCu膜の界面に原料ガス由來のカーボン等の不純物が生じることに加えて下地の酸化の影響を受けやすくなるため、下地に対するCu膜の密着性が低下するとともに膜表面の粗さが顕著となるという問題がある。このため、還元工程の時間短縮によるスループットの向上と膜質向上とを同時に実現することは困難である。

## 発明の開示

[0007] 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、良好な膜質のCu薄膜を形成することが可能な成膜方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、成膜プロセスのスループット向上と、Cu薄膜の面粗さの低減および下地への密着性の向上とを両立させることができ成膜方法を提供することにある。

[0008] 上記目的を達成するため、本発明の第1の観点では、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を用いたCVDにより、基板上にCu膜を成膜することを特徴とする成膜方法を提供する。

[0009] 本発明の第2の観点では、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板上に供給する工程と、前記原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施することを特徴とする成膜方法を提供する。

[0010] 本発明の第3の観点では、処理容器内に基板を配置し、(a) Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板に供給する工程、(b) 前記原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程、(c) 還元性ガスを基板に供給する工程、(d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程の(a)～(d)の工程を繰り返すことを特徴とする成膜方法を提供する。

[0011] 本発明の第4の観点では、Cu含有原料物質を基板上に供給する工程と、前記Cu含有原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施する成膜方法であって、成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T1として前記2つの工程を交互に実施する第1成膜期間と、前記還元性ガスの供給時間を前記T1よりも短い第2の時間T2として前記2つの工程を交互に実施する前記第1成膜期間に続く第2成膜期間とを有することを特徴とする成膜方法を提供する。

[0012] 本発明の第5の観点では、処理容器内に基板を配置し、(a) Cu含有原料物質を基板に供給する工程、(b) 前記Cu含有原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程、(c) 還元性ガスを基板に供給する工程、(d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程の(a)～(d)の工程を繰り返す成膜方法であって、成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T1として前記(a)～(d)の工程を繰り返す第1成膜期間と、前記還元性ガスの供給時間を前記第1の時間T1よりも短い第2の時間T2として前記(a)～(d)の工程を繰り返す前記第1成膜期間に続く第2成膜期間とを有することを特徴とする成膜方法を提供する。

[0013] 上記第3および第5の観点において、前記(b)の工程および前記(d)の工程は、前記処理容器内の雰囲気を不活性ガスで置換するか、または前記処理容器内を真空排気することで行うことができる。

[0014] 上記第2～第5の観点において、前記還元性ガスを基板に供給する際に、プラズマによりラジカル化することができる。また、前記還元性ガスとしては、 $H_2$ ガスを用いることができる。上記第1～3の観点において、前記原料物質は、トリフルオロ酢酸Cuを含むものとすることができます。

[0015] また、第4の観点および第5の観点において、前記第1期間は前記基板に形成されるCuが当該基板上で連続膜となるまで行われ、前記第2期間は前記基板に形成されるCuの膜厚が目的の膜厚になるまで行われることが好ましい。また、前記第1の時間T1は3～20秒間、前記第2の時間T2は1～5秒とすることができます。

[0016] 上記した本発明の第1～第3の観点によれば、原料物質として用いるCuカルボン酸錯体またはその誘導体は蒸気圧が高いため、高濃度な原料ガスにより吸着工程を行うことができ、かつ、このような原料ガスは下地に対する濡れ性が高いため、膜厚が薄い場合でも連続した平滑な良質のCu膜の形成が可能となる。また、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体は極性が高く基板への吸着力が大きいため、成膜速度が高くなる。さらに、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体は生成が簡単であり、原料コストが低いというメリットもある。そして、第2および第3の観点のようにALDプロセスを採用することにより、より良質な膜を高い膜厚精度で得ることができる。

[0017] また、本発明の第4および第5の観点によれば、成膜の初期に還元性ガス、好ましく

はそのラジカルを用いた還元反応時間を相対的に長くして、下地とCu膜の界面に現れる原料由来のカーボン等の不純物の影響や下地の酸化の影響を防止して連続した良好な膜質のCu薄膜を形成し、それ以降の成膜後期では、還元性ガス、好ましくはそのラジカルを用いた還元反応時間を相対的に短くして、成膜後期における所要時間を短縮している。このため、Cu含有原料物質の種類に関わらず、成膜プロセス全体の所用時間を短縮でき、ALDプロセスによるCu薄膜の形成における膜質の向上と、スループットの向上とを両立させることが可能となる。

[0018] 更に、本発明は、成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウェアが記録された記録媒体であって、当該ソフトウェアを実行することにより、前記制御コンピュータが前記成膜装置を制御して上述の成膜方法を実行させる記録媒体を提供する。

#### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施に用いられる成膜装置の構成を概略的に示す断面図である。

[図2]本発明による成膜方法におけるガス供給のタイミングの一例を示すタイミングチャートである。

[図3]図1に示す成膜装置のガス供給機構の変形例を示す配管図である。

[図4]本発明による成膜方法におけるガス供給のタイミングの他の例を示すタイミングチャートである。

#### 符号の説明

[0020] 1…チャンバー

2…サセプタ

2a…下部電極

3…支持部材

5…ヒーター

10…シャワーヘッド

20…ガス供給機構

21, 41…Cu原料供給源

22…ヒーター

23…Arガス供給源  
24…H<sub>2</sub>ガス供給源  
25, 27, 28, 44…ガスライン  
45…気化器  
50…コンピュータ(装置コントローラ)  
54…記録媒体  
S1, S11, S12…原料供給工程  
S2, S12, S22…原料供給停止・残留ガス除去工程  
S3, S13, S23…還元性ガス供給工程  
S4, S14, S24…還元性ガス供給停止・残留ガス除去工程  
W…ウェハ

### 好適な実施形態の説明

[0021] 以下、添付図面を参照して、本発明の実施形態について説明する。

[0022] 図1に示すように、成膜装置は、気密に構成された略円筒状のチャンバー1を有しており、その中に被処理体であるウェハWを水平に支持するためのサセプタ2が、円筒状の支持部材3により支持されている。サセプタ2の外縁部にはウェハWをガイドするためのガイドリング4が設けられている。また、サセプタ2にはヒーター5が埋め込まれており、このヒーター5はヒーター電源6に接続されており、ウェハWを所定の温度に加熱する。また、サセプタ2には、接地された下部電極2aが設けられている。

[0023] チャンバー1の天壁1aには、絶縁部材9を介してシャワーヘッド10が設けられている。このシャワーヘッド10は、上段ブロック体10a、中段ブロック体10bおよび下段ブロック体10cで構成されている。そして、下段ブロック体10cにはガスを吐出する吐出孔17と18とが交互に形成されている。上段ブロック体10aの上面には、第1のガス導入口11と、第2のガス導入口12とが形成されている。上段ブロック体10aの中では、第1のガス導入口11から多数のガス通路13が分岐している。中段ブロック体10bにはガス通路15が形成されており、上記ガス通路13がこれらガス通路15に連通している。さらにこのガス通路15が下段ブロック体10cの吐出孔17に連通している。また、上段ブロック体10aの中では、第2のガス導入口12から多数のガス通路14が分岐し

ている。中段ブロック体10bにはガス通路16が形成されており、上記ガス通路14がこれらガス通路16に連通している。さらにこのガス通路16が下段ブロック体10cの吐出孔18に連通している。そして、上記第1および第2のガス導入口11, 12は、ガス供給機構20のガスラインに接続されている。

[0024] ガス供給機構20は、例えばトリフルオロ酢酸銅( $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$ )のようなCuカルボン酸等のCu含有原料を供給するCu原料供給源21と、キャリアガスとしてのArガスを供給するArガス供給源23と、還元性ガスとしての $\text{H}_2$ ガスを供給する $\text{H}_2$ ガス供給源24とを有している。

[0025] そして、Cu原料供給源21にはガスライン25が、Arガス供給源23にはガスライン25に合流するガスライン27が、 $\text{H}_2$ ガス供給源24にはガスライン28が、それぞれ接続されている。そして、ガスライン25にはマスフローコントローラ30およびその下流側に配置されたバルブ29が設けられ、ガスライン27および28には、マスフローコントローラ30およびマスフローコントローラ30を挟んで配置された2つのバルブ29が設けられている。

[0026] Cu原料供給源21およびそれに接続されるガスライン25は、ヒーター22にて、例えば200°C以下、好ましくは150°C以下に加熱されるようになっている。Cu原料として用いるCuカルボン酸錯体( $\text{Cu}(\text{RCOO})_2$ )は常温常圧下では固体である。ヒーター22にてCu原料供給源21およびガスライン25を加熱して、さらに、後述のようにチャンバー1内を減圧することにより、常圧下での昇華温度が150°CのCuカルボン酸錯体が昇華し、これをガス状態で供給することができる。

[0027] 第1のガス導入口11にはCu原料供給源21から延びるガスライン25がインシュレータ25aを介して接続されている。また、第2のガス導入口12には $\text{H}_2$ ガス供給源24から延びるガスライン28がインシュレータ28aを介して接続されている。

[0028] したがって、成膜プロセス時には、Cu原料供給源21を出たCu含有原料ガスが、Arガス供給源23からガスライン27を通じて供給されたArガスにキャリアされてガスライン25を介してシャワーヘッド10の第1のガス導入口11からシャワーヘッド10内に至り、ガス通路13および15を経て吐出孔17からチャンバー1内へ吐出される。なお、図1に示す実施形態ではガスライン25に接続するガスライン27からキャリアガスである

Arガスが供給されるが、Cu原料供給源21の中にキャリアガスラインを設けてキャリアガスを供給してもよい。

[0029] 一方、 $H_2$ ガス供給源24を出た $H_2$ ガスは、ガスライン28を介してシャワーへッド10の第2のガス導入口12からシャワーへッド10内に至り、ガス通路14および16を経て吐出孔18からチャンバー1内へ吐出される。

[0030] シャワーへッド10には、整合器32を介して高周波電源33が接続されており、この高周波電源33からシャワーへッド10と下部電極2aとの間に高周波電力が供給される。これにより、シャワーへッド10を介してチャンバー1内に供給された還元性ガスとしての $H_2$ ガスがプラズマ化される。

[0031] チャンバー1の底壁1bには、排気管37が接続されており、この排気管37には排気装置38が接続されている。この排気装置38を作動させることにより、チャンバー1内を所定の真圧度まで減圧することが可能となっている。また、チャンバー1の側壁にはゲートバルブ39が設けられており、このゲートバルブ39を開くとウェハWをチャンバー1に搬入出することができる。

[0032] 成膜装置の各機能要素は、成膜装置全体の動作を自動制御する制御コンピュータ50に信号ライン51を介して接続されている。ここで機能要素とは、ヒーター電源6、ヒーター22に給電する図示しないヒーター電源、バルブ29、マスフローコントローラ30、高周波電源33および排気装置38等(これらのみには限定されない)の、所定のプロセス条件を実現するために動作する全ての要素を意味している。図面の簡略化のため、多数の信号ライン51のうちの一部のみが図示されている。なお、後述する図3の実施形態においても同様に、全ての機能要素は制御コンピュータ50に接続され、制御コンピュータ50の指令に従って動作する。制御コンピュータ50は、典型的には、実行するソフトウェアに依存して任意の機能を実現することができる汎用コンピュータである。

[0033] 制御コンピュータ50は、中央演算装置(CPU)52、CPUをサポートする回路53、および制御ソフトウェアを格納した記録媒体54を有する。制御ソフトウェアを実行することにより、制御コンピュータ50は、成膜装置の各機能要素を、所定のプロセスレシピにより定義された様々なプロセス条件(ガス流量、プロセス圧力、プロセス温度、高

周波電力等)が実現されるように制御する。

[0034] 記録媒体54は、制御コンピュータ50に固定的に設けられるもの、或いは制御コンピュータ50に設けられた読み取り装置に着脱自在に装着されて該読み取り装置により読み取り可能なものであってもよい。最も典型的な実施形態においては、記録媒体54は、成膜装置のメーカーのサービスマンによって制御ソフトウェアがインストールされたハードディスクドライブである。他の実施形態においては、記録媒体54は、制御ソフトウェアが書き込まれたCD-ROMまたはDVD-ROMのようなリムーバブルディスクであり、このようなリムーバブルディスクは制御コンピュータ50に設けられた光学的読み取り装置により読み取られる。記録媒体54は、RAM(random access memory)またはROM(read only memory)のいずれの形式のものであってもよく、また、記録媒体54は、カセット式のROMのようなものであってもよい。要するに、コンピュータの技術分野において知られている任意のものを記録媒体54として用いることが可能である。なお、複数の成膜装置が配置される工場においては、各成膜装置の制御コンピュータ50を統括的に制御する管理コンピュータに制御ソフトウェアが格納されていてよい。この場合、各成膜装置は通信回線を介して管理コンピュータにより操作され、所定のプロセスを実行する。

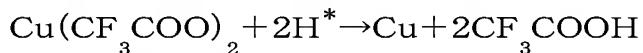
[0035] 次に、図2を参照して上記成膜装置によりウェハW上にCu薄膜を成膜するプロセスについて説明する。

この成膜プロセスの実施に際しては、まず、ヒーター5によりウェハWを50～350℃、好ましくは50～200℃の温度に加熱しながら、排気装置38によりチャンバー1内を排気してチャンバー1内圧力を10～1400Pa、好ましくは10～500Paに維持した状態とする。

[0036] そして、Cu原料物質としてCuカルボン酸錯体またはその誘導体、例えばトリフルオロ酢酸銅( $\text{Cu(TFAA)}_2$ ) (TFAA=Trifluoroacetic Acid Anhydride)が、Cu原料供給源21にてガス化され、例えば、流量:0.01～1g/min、供給時間:0.1～5秒の供給条件でチャンバー1内に供給され、Cu原料が分解しない温度、例えば400℃以下、好ましくは350℃以下、さらに好ましくは200℃以下に加熱されたウェハWの全面に吸着する(原料供給工程S1)。

[0037] 次いで、原料ガスの供給を停止し、チャンバー1内を減圧排気することによりチャンバー1内に残留する余剰の原料ガスを除去する(原料供給停止・残留ガス除去工程S2)。この際に、チャンバー1内に不活性ガスであるArガスを供給してページしつつ残留ガスを減圧排気して除去してもよい。なお、ページガスとして、N<sub>2</sub>ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、或いはH<sub>2</sub>ガスを用いてもよい。

[0038] その後、H<sub>2</sub>ガス供給源24から還元性ガスとしてH<sub>2</sub>ガスをチャンバー1内に、例えば、流量:100～5000ml/minで供給するとともに、高周波電源33から50～2000W、好ましくは100～1000Wの高周波電力を供給する。高周波電力の周波数は、例えば13.56MHzとすることができますが、これには限定されない。高周波電力の供給により、H<sub>2</sub>ガスがプラズマ化されて水素ラジカル(H<sub>2</sub><sup>\*</sup>)が生成し、この水素ラジカル(H<sub>2</sub><sup>\*</sup>)によりウエハWの表面に吸着しているトリフルオロ酢酸銅(Cu(TFAA)<sub>2</sub>)が以下の反応式にて示される反応により還元される(還元性ガス供給工程S3)。



この工程S3は、例えば1～5秒間行われる。

[0039] その後、H<sub>2</sub>ガスの供給および高周波電力の印加を停止し、チャンバー1内を減圧排気してチャンバー1内からH<sub>2</sub>ガスを除去する(還元性ガス停止・残留ガス除去工程S4)。この際に、チャンバー1内にArガスを供給してページしつつ残留ガスを減圧排気してチャンバー1内から除去してもよい。ページガスとして、上述したように、N<sub>2</sub>ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、或いはH<sub>2</sub>ガスを用いてもよい。

[0040] 以上の工程S1～S4により、非常にコンフォーマルで良質なCu膜が形成される。以上の工程S1～S4は、ウエハW上に成膜されるCu薄膜が目的の膜厚になるまで繰り返される。

[0041] ここで、原料ガスとして用いているCuカルボン酸錯体またはその誘導体は、下地に対する濡れ性が良好である。また、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体のガスは蒸気圧が高いので、高濃度のガスを用いることができる。このため、原料供給工程S1においてCuカルボン酸錯体またはその誘導体をウエハW表面に均一に吸着させることができ、従って、その後に実行される還元性ガス供給工程S3における還元反応により平滑で連続したCu薄膜が形成される。また、ALDプロセスにより成膜を行っている

ため、良好な膜質で膜厚精度が高い膜を成膜することができる。PVDプロセスでは最近の微細なホール内にコンフォーマルなシード層を形成することはできないが、本実施形態によれば微細なホール内に極薄でコンフォーマルなCu薄膜を形成することができる。

[0042] なお、上記実施形態では、固体のCu(TFAA)<sub>2</sub>をCu原料供給源21内で昇華させたが、図3に示すように気化器を用いてCu(TFAA)<sub>2</sub>を気化してもよい。

[0043] 図3に示す実施形態では、Cu原料供給源41は、タンク等の容器からなり、その中にCu原料であるCu(TFAA)<sub>2</sub>が所定の溶媒、例えばヘキサン、n-ヘキサン、オクタン、ベンゼン、アセトン、エタノールまたは酢酸に溶解されて液体状で貯留されている。Cu(TFAA)<sub>2</sub>は、バルブ29aを介して、Heガス等の圧送ガスをCu原料供給源41内に導入することで、Cu原料供給源41内の液体中に挿入された配管42を介して圧送される。配管42にはバルブ29および液体マスフローコントローラ30aが介装されており、配管42の端は気化器45に接続されている。この気化器45には、キャリアガス供給源43からArまたはH<sub>2</sub>等のキャリアガスを供給するガスライン44が接続されている。ガスライン44にはマスフローコントローラ30およびマスフローコントローラ30を挟んで配置された2つのバルブ29が設けられている。

[0044] 気化器45は、Cu原料供給源41から配管42を介して圧送されてきたCu(TFAA)<sub>2</sub>を含む液体を、ガスライン44から供給されるキャリアガスによって噴霧することで気化させ、原料ガスとしてガスライン25に送出する。気化器45を用いてCu原料を供給することで、効率的にCu原料を気化させてチャンバー1内に原料ガスを供給することができ、ウエハW上への原料ガスの吸着を容易に飽和状態にすることができる。気化器45からチャンバー1に至るガスライン25は、原料ガスの凝縮防止のためヒーター22にて加熱される。

[0045] なお、上記の図1ー図3に示す実施形態においては、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体として(Cu(TFAA)<sub>2</sub>)を用いたが、これに代えて酢酸銅を用いることも可能である。

[0046] 次に、図4を参照して、本発明の成膜方法の他の実施形態について説明する。この図4の実施形態においても、図1と同様の成膜装置を用いることができる。

[0047] 本実施形態は、ALDプロセスでCu膜を形成する際の不都合、すなわち背景技術の項で先に述べた、還元工程の時間短縮によるスループットの向上と膜質向上を同時に実現することが困難であるという問題を解決するものである。本実施形態は、成膜初期の第1成膜期間と、前記成膜初期以降に目的の膜厚に到達するまで継続される第2成膜期間とで、還元性ガスの供給時間を変化させることにより、ALDプロセスの上記技術的課題を克服して、良好な膜質のCu膜を高いスループットで形成することを可能とする。

[0048] 本実施形態において、Cu原料に制限はなく、従来から用いられている $\beta$ -ジケトン錯体もしくはその誘導体、またはアセテートを用いることができる。具体的なCu原料としては、 $\beta$ -ジケトン錯体の誘導体である[トリメチルビニルシリル]ヘキサフルオロアセチルアセトン酸塩Cu(以下、「Cu(hfac)TMVS」と記す)が例示され、これを主成分とする常温常圧で液体の原料、すなわち飽和蒸気圧の低い原料を用いることができる。このような原料は、図3に示す原料供給系を用いてチャンバーに供給することができる。

[0049] まず、ヒーター5によりウエハWを、50～350°C、好ましくは70～180°Cの原料ガスが分解しない温度に加熱しながら排気装置38によりチャンバー1内を減圧排気してチャンバー1内圧力を10～1400Pa、好ましくは10～200Paに維持した状態とする。

[0050] そして、Cu原料物質としてCu(hfac)TMVSが気化器で気化され、例えば、流量：0.01～1g/min、供給時間：0.1～5秒の供給条件でチャンバー1内に供給され、ウエハWの全面に吸着する(原料供給工程S11)。次いで、原料ガスの供給を停止し、チャンバー1内を減圧排気することによりチャンバー1内に残留する余剰の原料ガスを除去する。(原料供給停止・残留ガス除去工程S12)。この際に、チャンバー1内に不活性ガスであるArガスを供給してパージしつつ残留ガスを減圧排気して除去してもよい。なお、パージガスとして、 $N_2$ ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、或いは $H_2$ ガスを用いてもよい。

[0051] その後、 $H_2$ ガス供給源24から還元性ガスとして $H_2$ ガスをチャンバー1内に、例えば、流量：100～5000ml/minで供給するとともに、高周波電源33から50～2000W

、好ましくは100～1000Wの高周波電力を供給する。高周波電力の周波数は、例えば13.56MHzとすることができますが、これには限定されない。高周波電力の供給により、 $H_2$ がプラズマ化されて水素ラジカル( $H_2^*$ )が生成し、この水素ラジカル( $H_2^*$ )によりウエハWの表面に吸着しているCu(hfac)TMVSが還元される(還元性ガス供給工程S13)。この還元性ガス供給工程S13の時間(第1の時間T1)は3～20秒間とする。

[0052] その後、 $H_2$ の供給および高周波電力の印加を停止し、チャンバー1内を減圧排気して $H_2$ をチャンバー1内から除去する(還元性ガス停止・残留ガス除去工程S14)。この際に、チャンバー1内にArガスを供給してページしつつ残留ガスを減圧排気して除去してもよい。この際にも、ページガスとして、 $N_2$ ガスやHeガス等のArガス以外の不活性ガス、或いは $H_2$ ガス等を用いてもよい。

[0053] 工程S13において、還元性ガスである $H_2$ ガスの供給時間T1を3～20秒と長くしたので、 $\beta$ -ジケトン錯体の誘導体であるCu(hfac)TMVSのような下地に対する濡れ性が低い原料を使用した場合であっても、下地とCu膜の界面への原料由来のカーボン等の不純物の介在や下地の酸化の影響により、Cu膜の密着性の低下や表面の粗さが生じることがなく、安定して良質の膜を得ることができる。したがって、工程S11～S14の処理は、Cu薄膜の厚さが不純物や下地の酸化の影響による密着性の低下や表面の粗さが懸念されなくなる値になるまで、或いは下地上のCu薄膜が連続膜となるまで(Cu薄膜が成膜されていない部分が無くなるまで)繰り返す。ここまでが、第1成膜期間である。

[0054] その後、上述の第1成膜期間に続く第2成膜期間において更に成膜が継続される。この第2成膜期間においては、まず、Cu原料物質としてCu(hfac)TMVSを用い、上記工程S11と同様の条件でこれを気化させ、チャンバー1内に導入して、ウエハWの全面に吸着させる(原料供給工程S21)。次いで、余剰の原料ガスをチャンバー1内から減圧排気して除去する(原料供給停止・残留ガス除去工程S22)。

[0055] その後、 $H_2$ ガス供給源24から還元性ガスとして $H_2$ ガスをチャンバー1内に、例えば、流量:100～5000ml/minで導入するとともに、高周波電源33から50～2000W、好ましくは100～1000Wの高周波電力を供給する。高周波電力の周波数は、例え

ば13. 56MHzとすることができますが、これには限定されない。高周波電力の供給により、 $H_2$  がプラズマ化されて水素ラジカル( $H_2^*$ )が生成し、この水素ラジカル( $H_2^*$ )によりウエハWの表面に吸着しているCu(hfac)TMVSが還元される(還元性ガス供給工程S23)。この還元性ガス供給工程S23の時間(第2の時間T2)は、第1の時間T1よりも短い1~5秒間とする。その後、 $H_2$  の供給および高周波電力の印加を停止し、チャンバー1内から $H_2$  を減圧排気して除去する(還元性ガス停止・残留ガス除去工程S24)。余剰原料ガスおよび残留Hラジカルの減圧排気による除去は、Ar、 $N_2$ 、He、 $H_2$  ガスをチャンバー1内に供給しながら行うと効果的である。

[0056] 以上の工程S21~S24を、ウエハW上に成膜されるCuの薄膜が目的の膜厚となるまで反復して第2成膜期間は終了する。

[0057] このように、本実施形態においては、Cu膜の密着性の低下および表面が粗くなることが懸念される成膜初期の第1成膜期間では、還元性ガスの供給時間T1を相対的に長くして良質な初期薄膜を成膜し、このような懸念がなくなった後の第2成膜期間では、還元性ガスの供給時間T2を相対的に短くしている。このため、第2成膜期間の還元性ガス供給工程が短縮された分だけ成膜プロセス全体の所要時間を短縮することができる。このため、コンフォーマルで良質の膜を高スループットで成膜することができる。

[0058] 本実施形態によれば、連続した第1成膜期間および第2成膜期間において、第1成膜期間における $H_2$  ガス(還元性ガス)の供給時間T1を第2の成膜期間における $H_2$  ガス(還元性ガス)の供給時間T2より長くすることにより、密着性が高く表面粗さが小さいCu膜を高スループットにて得ることができる。

[0059] なお、本発明は、上記実施形態に限定されることなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。例えば、上述全ての実施形態において還元性ガスとして $H_2$  ガスを用いたが、 $H_2$  ガスの代わりに、 $NH_3$ 、ヒドラジン、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_5$ 、ジクロロシラン、ジボラン或いはホスフィン等の還元性ガスを用いることもできる。

[0060] また、上記実施形態では、還元性ガスを高周波エネルギーでプラズマ化して原料物質の還元反応を促進させたが、還元性ガスの還元性が高い場合には、高周波エネルギーを用いずに、熱エネルギー、例えばウエハWを加熱するサセプタ2のヒーター5が

発生した熱エネルギーによって、原料物質の還元反応を進行させることもできる。

[0061] さらに、原料物質としてCuカルボン酸錯体またはその誘導体を用いる場合には、必ずしも上記実施形態で用いたALDプロセスを用いなくてもよく、チャンバー1内に原料物質および還元性ガスを同時に供給して、高周波エネルギー若しくは熱エネルギーによって還元反応を進行させるCVDプロセスを用いてもよい。

[0062] 上記実施形態では、プラズマを発生させるために、高周波を利用する平行平板型の容量結合型のプラズマ発生装置を用いたが、これには限定されず、誘導結合型のプラズマ発生装置(ICP)を用いることもできる。更に、ECR(電子サイクロトロン共鳴)プラズマ発生装置、およびRLSA(ラジアルラインスロットアンテナ)を用いたマイクロ波プラズマ発生装置を用いることもできる。

## 請求の範囲

- [1] Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を用いたCVDにより、基板上にCu膜を成膜することを特徴とする成膜方法。
- [2] Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板上に供給する工程と、前記原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施することを特徴とする成膜方法。
- [3] 処理容器内に基板を配置し、
  - (a) Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板に供給する工程、
  - (b) 前記原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程、
  - (c) 還元性ガスを基板に供給する工程、
  - (d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程の(a)～(d)の工程を繰り返すことを特徴とする成膜方法。
- [4] 前記(b)の工程および前記(d)の工程は、前記処理容器内の雰囲気を不活性ガスで置換するか、または前記処理容器内を真空排気することを特徴とする請求項3に記載の成膜方法。
- [5] 前記還元性ガスを基板に供給する際に、プラズマによりラジカル化することを特徴とする請求項2から請求項4のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [6] 前記還元性ガスは、 $H_2$ ガスであることを特徴とする請求項2から請求項5のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [7] 前記原料物質は、トリフルオロ酢酸Cuを含むことを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [8] Cu含有原料物質を基板上に供給する工程と、前記Cu含有原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施する成膜方法であって、成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T1として前記2つの工程を交互に実施する第1成膜期間と、前記還元性ガスの供給時間を前記T1よりも短い第2の時間T2として前記2つの工程を交互に実施する前記第1の成膜期間に続く第2成膜期

間とを有することを特徴とする成膜方法。

[9]     処理容器内に基板を配置し、  
          (a) Cu含有原料物質を基板に供給する工程、  
          (b) 前記Cu含有原料物質の供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程、  
          (c) 還元性ガスを基板に供給する工程、  
          (d) 前記還元性ガスの供給停止後、前記処理容器内の残留ガスを除去する工程  
の(a)～(d)の工程を繰り返す成膜方法であって、  
    成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T1として前記(a)～(d)の工程を繰り返す第1成膜期間と、前記還元性ガスの供給時間を前記第1の時間T1よりも短い第2の時間T2として前記(a)～(d)の工程を繰り返す前記第1の成膜期間に続く第2成膜期間とを有することを特徴とする成膜方法。

[10]    前記(b)の工程および前記(d)の工程は、前記処理容器内の雰囲気を不活性ガスで置換するか、または前記処理容器内を真空排気することを特徴とする請求項9に記載の成膜方法。

[11]    前記第1成膜期間は前記基板に形成されるCuが当該基板上で連続膜となるまでであり、前記第2成膜期間は前記基板に形成されるCuの膜厚が目的の膜厚になるまでであることを特徴とする請求項8または請求項10に記載の成膜方法。

[12]    前記第1の時間T1は3～20秒間であり、前記第2の時間T2は1～5秒であることを特徴とする請求項8から請求項11のいずれか1項に記載の成膜方法。

[13]    前記還元性ガスを基板に供給する際に、プラズマによりラジカル化することを特徴とする請求項8から請求項12のいずれか1項に記載の成膜方法。

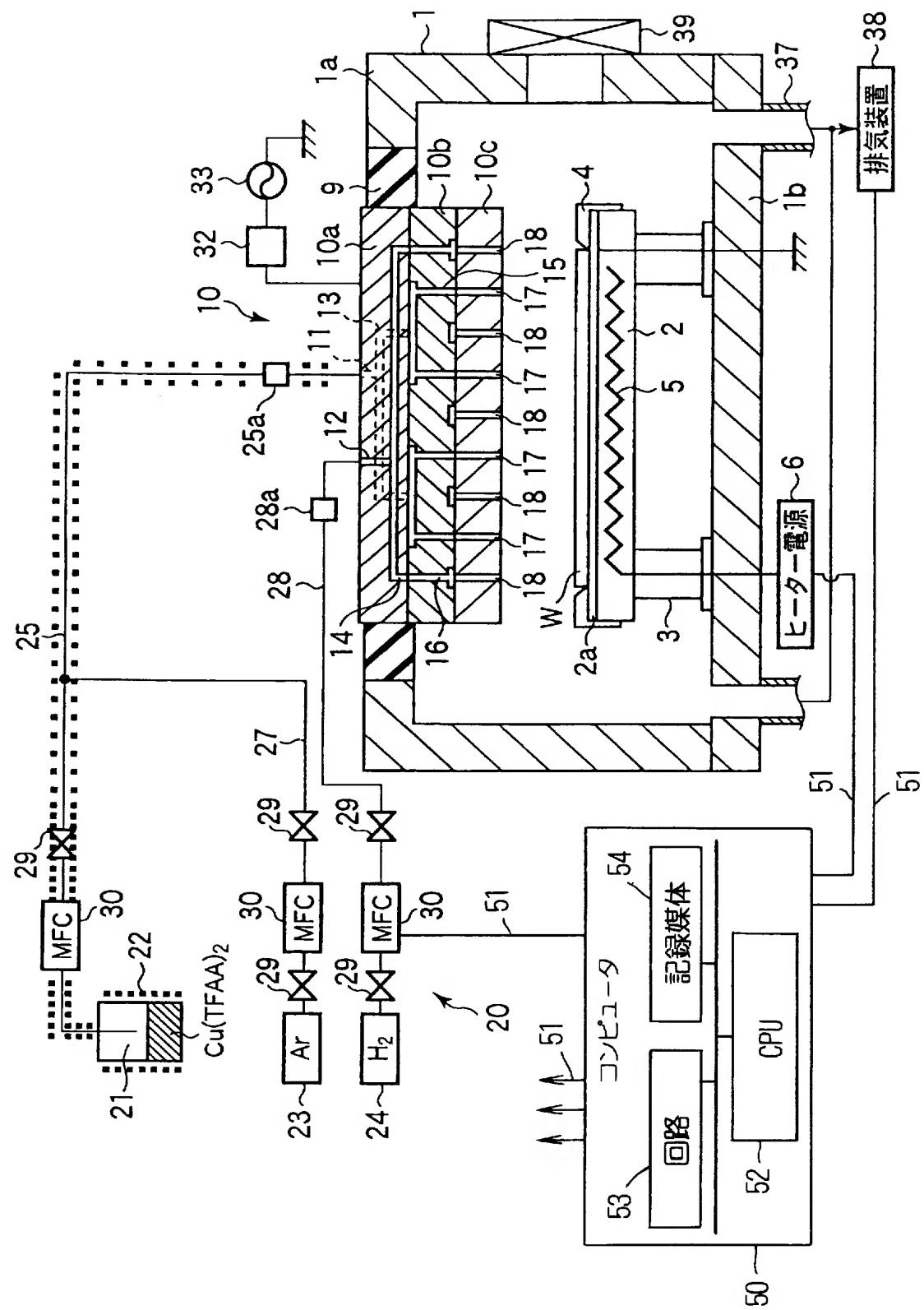
[14]    前記還元性ガスは、 $H_2$ ガスであることを特徴とする請求項8から請求項13のいずれか1項に記載の成膜方法。

[15]    成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウェアが記録された記録媒体であって、当該ソフトウェアを実行することにより、前記制御コンピュータが前記成膜装置を制御してCu膜成膜方法を実行させるものにおいて、  
    前記成膜方法が、

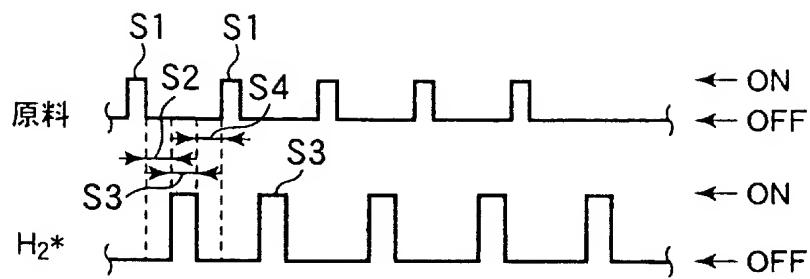
Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を含む原料物質を基板上に供給する工程と、  
前記原料物質の供給を停止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程と  
を交互に実施する  
ことを特徴とする記録媒体。

[16] 成膜装置の制御コンピュータにより実行することができるソフトウェアが記録された  
記録媒体であって、当該ソフトウェアを実行することにより、前記制御コンピュータが  
前記成膜装置を制御してCu膜成膜方法を実行させるものにおいて、  
前記成膜方法が、  
Cu含有原料物質を基板上に供給する工程と、前記Cu含有原料物質の供給を停  
止後、還元性ガスを前記基板に供給する工程とを交互に実施する成膜方法であって  
、  
成膜初期に還元性ガスの供給時間を第1の時間T1として前記2つの工程を交互に  
実施する第1成膜期間と、前記還元性ガスの供給時間を前記T1よりも短い第2の時  
間T2として前記2つの工程を交互に実施する前記第1の成膜期間に続く第2成膜期  
間とを有することを特徴とする記録媒体。

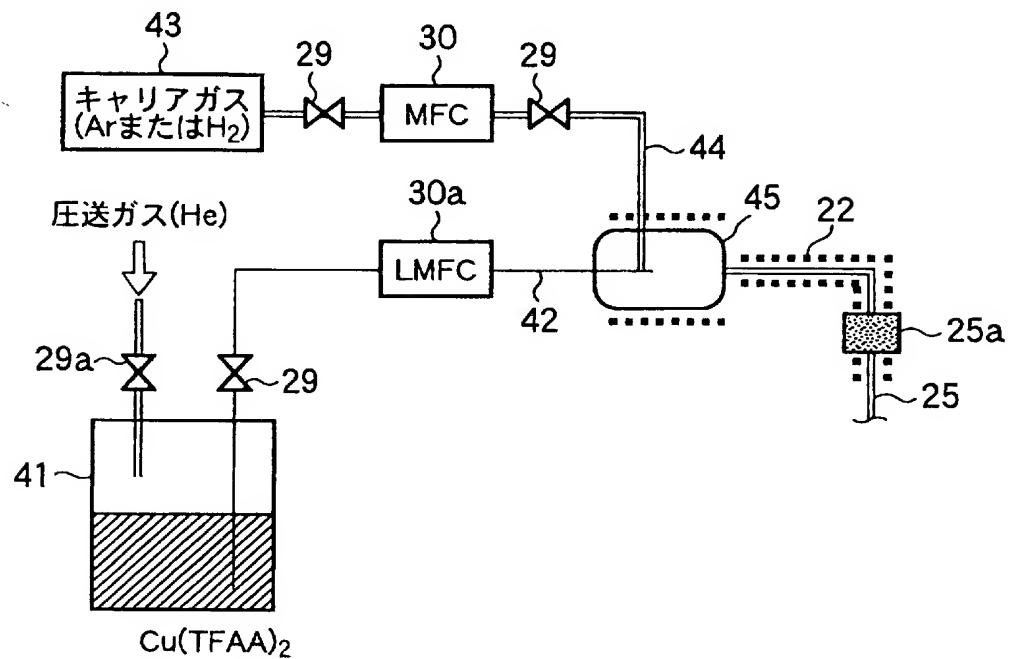
[図1]



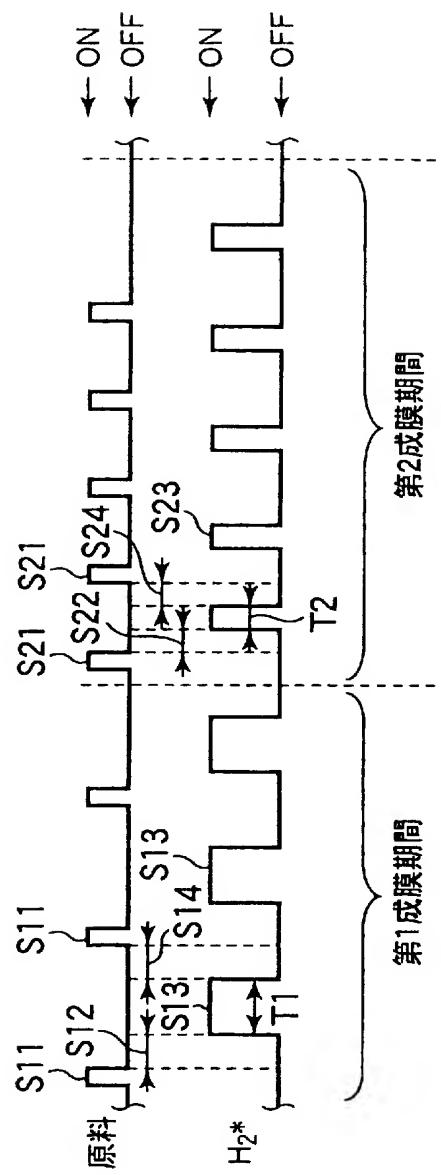
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003155

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/18, H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, H01L21/285

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JOIS), Science Citation Index Expanded (Web of Science)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-5424 B2 (Ruhrchemie AG.), 03 February, 1988 (03.02.88), Claims & EP 27625 A & DE 2941896 A & CA 1162798 A	1 2-7
A	Per MARTENSSON et al., Growth and Selectivity in the Cu(III)-2,2,6,6,-tetramethyl-3,5-heptanedionate/H <sub>2</sub> Process, J.Electrochem.Soc., 1998, Vol.145, No.8, pages 2926 to 2931	1-16
A	Mikko UTRIAINEN et al., Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using M(acac) <sub>2</sub> (M=Ni,Cu,Pt) precursors, Applied Surface Science, 2000, Vol.157, pages 151 to 158	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 May, 2005 (24.05.05)Date of mailing of the international search report  
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-193233 A (Tokyo Electron Ltd.) , 09 July, 2003 (09.07.03) , Claims & WO 2003/016588 A1 & TW 569323 A & KR 2004030965 A	8-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003155

**Box No. II      Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III      Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of claims 1-7 and 15 is in that a copper carboxylate complex or a derivative thereof is used as the raw material, while the technical feature of claims 8-14 and 16 is in that introduction of a reducing gas is controlled. Since there is no technical relationship between these inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, these inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C16/18, H01L21/285

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C16/00-16/56, H01L21/285

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JOIS), Science Citation Index Expanded (Web of Science)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-5424 B2 (レールヒエミー・アクチエンゲゼルシャフト) 1988.02.03	1
A	特許請求の範囲, & EP 27625 A, & DE 2941896 A, & CA 1162798 A	2-7
A	Per MARTEENSSON et al, Growth and Selectivity in the Cu(III)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate/H <sub>2</sub> Process, J.Electrochem.Soc., 1998, vol.145, no.8, p.2926-2931	1-16

\* C欄の続きにも文献が列挙されている。

\* パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

24. 05. 2005

## 国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	Mikko UTRIAINEN et al, Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using M(acac) <sub>2</sub> (M=Ni,Cu,Pt) precursors, Applied Surface Science, 2000, vol.157, p.151-158	1-16
A	JP 2003-193233 A (東京エレクトロン株式会社) 2003.07.09 特許請求の範囲, & WO 2003/016588 A1, & TW 569323 A, & KR 2004030965 A	8-14

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が次如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～7および15は、Cuカルボン酸錯体またはその誘導体を原料とすることを特徴とするものであり、請求の範囲8～14および16は、還元ガスの導入を制御する点を特徴とするものである。これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかつた。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。